

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-129599

(43)公開日 平成9年(1997)5月16日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/3065			H 0 1 L 21/302	E
C 2 3 F 4/00			C 2 3 F 4/00	A
				D
H 0 5 H 1/00			H 0 5 H 1/00	A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-280148

(22)出願日 平成7年(1995)10月27日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 森 政士

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 小野 哲郎

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

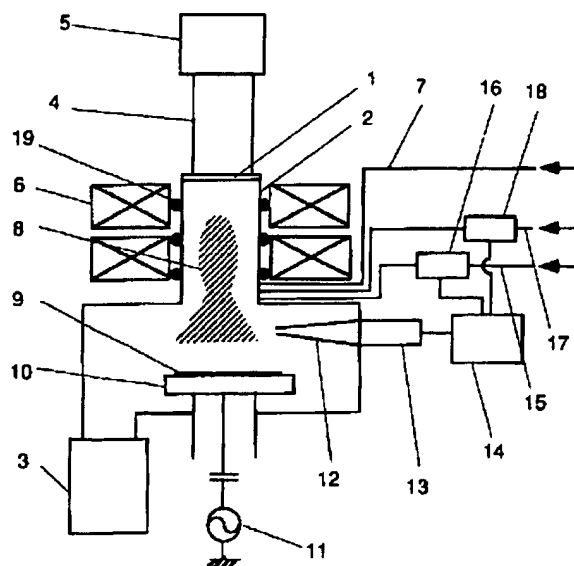
(54)【発明の名称】 半導体製造方法及び半導体製造装置

(57)【要約】

【解決手段】プラズマを用いる表面処理装置で、壁ペーキング用ヒータと、真空容器の壁から脱離する微量の水酸基含有物質あるいは水素の量を測定する検知手段と、水酸基含有物質あるいは水素の量のある範囲で一定に保つための供給量制御回路14と流量制御部16、18を設けることで、装置稼働中の水酸基含有物質、あるいは水素の流量を調節する。

【効果】水素、あるいは水酸基含有物質を一定に保つことでエッチング特性に影響を与えるCF、CF₂、CF₃等のラジカル組成比を一定に保つことができるので、経時的に安定なエッチング特性が得られる。

図1



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】プラズマ気相中の水酸基含有物質あるいは水素の量を検知し、それらの量がある範囲内で一定となるように補いながら装置稼働を行うことを特徴とする半導体製造方法。

【請求項2】請求項1において、水酸基含有物質がメタノール、エタノール、アセトン、プロパノール、ブタノール、オクタノール、クレゾール、フルオロフェノール、水、ヒドロキシベンゼンのうち少なくとも1物質を含む半導体製造方法。

【請求項3】請求項1または2において、水酸基含有物質、あるいは水素を検知する手段が、質量分析、発光分析、誘起蛍光分析または、赤外線、紫外線等の電磁波の吸収を利用した方法のうち少なくとも一つの方法を用いる半導体製造方法。

【請求項4】請求項1、2または3において、生成するプラズマの親ガスが少なくともC、Fを含む物質からなる半導体製造方法。

【請求項5】請求項1、2、3または4において、プラズマ中の水酸基含有物質と親ガスの分圧比あるいは、水素と親ガスの分圧比が7%以下である半導体製造方法。

【請求項6】請求項1、2、3、4または5において、装置の使用前にチェンバの壁をベーキングし、水酸基含有物質及び水素の初期量を制御量以下に設定する半導体製造方法。

【請求項7】内部を真空中に排気する装置を備えた容器と容器内に試料を設置する試料台と容器内にプラズマを発生させるためのマイクロ波発振源と電磁石よりなる表面処理装置において、上記容器の内部に存在する水酸基含有物質または水素の検知手段を少なくとも一つを備え、さらに上記物質の量を稼働中一定にする制御手段と供給手段とを備える半導体製造装置。

【請求項8】請求項7において、特に上記検知手段が、質量分析器、発光分析器、および検知対象物質に特有な波長を持つ電磁波の吸収観測器や誘起蛍光分析器のうち少なくとも一つである半導体製造装置。

【請求項9】請求項7または8において、特に上記制御手段が、上記供給手段の供給弁の開閉量を指定する供給量制御回路を備える半導体製造装置。

【請求項10】請求項9において、上記供給手段が上記制御手段からの信号に比例した量に応じて供給弁を開閉し、外部からチェンバ内に導入する供給量を制御する半導体製造装置。

【請求項11】請求項7、8、9または10において、さらに上記容器の側壁にベーキング用ヒータを備えた半導体製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体製造方法及び半導体製造装置にかかわり、装置の経時的な特性変化を

抑える半導体製造方法及び半導体製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造プロセスでプラズマを用いる行程の一つにエッチングプロセスがある。エッチングプロセスで使用されているプラズマの生成法の一つにECR（電子サイクロトロン共鳴）方式がある。この方式では、外部より磁場を印加した真空容器中でマイクロ波によりプラズマを発生させる。磁場により電子はサイクロトロン運動をし、この周波数とマイクロ波の周波数を共鳴させることで効率良くプラズマを発生させることができる。また磁場によりプラズマの壁への拡散が抑えられ、高密度のプラズマが発生できる。試料に入射するイオンを加速するために、試料にはRF（radio frequency）の電圧が印加される。プラズマとなるガスには例えばエッチングを行う場合には塩素やフッ素等のハロゲンガスが用いられる。エッチングのほかに膜の堆積等にもこの装置は使われている。

【0003】エッチング装置では、性能を向上させるためプラズマ中のある量をモニタして、その量を制御する方法が知られている。その従来例として、ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジーA第13巻（3）第1792頁（J. Vac. Sci. Technol. A 13（3）（1995）1792）に、エッチング装置の中で気相中のガス圧、Fの密度等を検知し、CF₄ガスの流量、O₂添加の量を制御することで、エッチング特性の安定化を実現することが提案されている。また、その他関連する技術は、ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス第32巻（1993年）第L690頁（Jpn. J. Appl. Phys. 32（1993）L690）に記載がある。これによるとCF₄プラズマ中に対親ガス比10%の水素を添加するとプラズマ中のラジカルの組成が大きく変化することか報告されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】エッチング工程では特性の経時変化、すなわち試料を連続処理した際、エッチ速度等が時間的に変化してしまうことが問題となる。従来例では、比較的短期のエッチング特性の変化は解決できる。しかし、長期的なエッチング特性の経時変化の原因と思われる装置稼働中に壁から脱離してくる微量の水素、および水酸基含有物質についての記載はなされておらず、これらの量を制御するための手段は記載されていない。また、前記ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライドフィジクス第32巻（1993年）第L690頁記載の技術にも、エッチング特性の長期的な経時変化と結び付けた記述はされていない。

【0005】本発明第一の目的は、このエッチング特性の経時変化を抑える方法を提供することであり、第二の目的は上記第一の目的を実現する半導体製造装置を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記第一の目的は、

(1) プラズマ気相中の水酸基含有物質あるいは水素の量を検知し、それらの量がある範囲内で一定となるように補いながら装置稼働を行う半導体製造方法、(2)

(1)の半導体製造方法において、水酸基含有物質がメタノール、エタノール、アセトン、プロパノール、ブタノール、オクタノール、クレゾール、フルオロフェノール、水、ヒドロキシベンゼンのうち少なくとも1物質を含む半導体製造方法、(3)(1)または(2)に記載の半導体製造方法において、水酸基含有物質、あるいは水素を検知する手段が、質量分析、発光分析、誘起蛍光分析または、赤外線、紫外線等の電磁波の吸収を利用した方法のうち少なくとも一つの方法を用いる半導体製造方法、(4)(1)、(2)または(3)に記載の半導体製造方法において、生成するプラズマの親ガスがC、Fを多く含む物質からなる半導体製造方法、(5)

(1)、(2)、(3)または(4)に記載の半導体製造方法において、プラズマ中の水酸基含有物質と親ガスの分圧比あるいは、水素と親ガスの分圧比が7%以下である半導体製造方法、(6)(1)、(2)、(3)、(4)または(5)に記載のいずれかの半導体製造方法において、装置の使用前にチェンバの壁をベーキングし、水酸基含有物質及び水素の初期量を制御量以下に設定する半導体製造方法、によって達成することができる。

【0007】また、第二の目的は、(7)内部を真空中に排気する装置を備えた容器と容器内に試料を設置する試料台と容器内にプラズマを発生させるためのマイクロ波発振源と電磁石よりなる表面処理装置において、上記容器の内部に存在する水酸基含有物質または水素の検知手段のうち少なくとも一つを備え、さらに上記物質の量を稼働中一定にする制御手段と供給手段とを備えた半導体製造装置、(8)(7)に記載の半導体製造装置において、特に上記検知手段が質量分析器、発光分析器、および検知対象物質に特有な波長を持つ電磁波の吸収観測器や誘起蛍光分析器の少なくとも一つで半導体製造装置、(9)(7)または(8)に記載のいずれかに記載の半導体製造装置において、特に上記制御手段が、上記供給手段の供給弁の開閉量を指定する供給量制御回路を備えた半導体製造装置、(10)(9)に記載の半導体製造装置において、上記供給手段が、上記制御手段からの信号に比例した量に応じて供給弁を開閉し、外部からチェンバ内に導入する供給量を制御する半導体製造装置、(11)(7)、(8)、(9)または(10)に記載のいずれかの半導体製造装置において、さらに上記容器の側壁にベーキング用ヒータを備えたことを特徴とする半導体製造装置、によって達成することができる。

【0008】実験により、エッチング特性の経時変化が装置のチェンバ壁から脱離する微量な水素、水酸基含有物の量の変化に起因することを見出した。図7、図8はその例で、それぞれ気相中の水と水素の相対量とCF₄、

ラジカル密度変化を表す。ここで、CF₄の圧力は 3×10^{-4} Torrであり、これに対し水酸基含有物あるいは水素の分圧は最大でも 2×10^{-4} Torr以下の微量である。このことは、エッチングに用いられるCF系ガスのプラズマ中での分解によって生じたCF、CF₂等のラジカル量が、微量の水素あるいは水酸基含有物の量の変化に対応して大きく変化することに起因する。例えばH₂を添加した場合は、H₂がプラズマ中でHに分解し $CF_3 + H \rightarrow CF_2 + HF$ 、 $CF_2 + H \rightarrow CF + HF$ 等の化学反応を起こすことによってCF、CF₂、CF₃のラジカル組成比が変化すると推定される。そこでチェンバの壁から脱離する水素あるいは水酸基含有物を検知し、その増減を補うことで長期にわたり安定なエッチング特性を得ることができる。実際には、チェンバの壁を装置を起動する前にベーキングすることによって、起動中の壁からの脱離量を制御可能量より少なくし、稼働中に外部から微量添加することで制御する。

【0009】

【発明の実施の形態】

(実施例1) 図1は本発明の一実施例の装置を横から見た説明図である。水素、あるいは水酸基含有物の検知手段として四重極質量分析器を使用している。真空容器は、石英あるいはセラミック等のマイクロ波を透過する物質からなるマイクロ波導入窓1とアルミニウム等の金属からなる側壁2と真空排気装置3で形成される。真空容器上部には導波管4が接続されており、マイクロ波発振源5から発振されたマイクロ波を導入する。容器の側面には電磁石6が配置されており、外部からガス導入管7を通してエッチング等に使用するガスが容器内に導入され、容器内にプラズマ8が発生する。電磁石6と側壁2の間にはベーキング用のヒータ9が設置されている。試料9は試料台10の上に設置されている。試料台10には数百から数MHzの周波数で発振するRF電源11が接続されている。

【0010】試料9にRF電圧を印加することによりプラズマ8中のイオンが加速されて試料9に入射され、そのエネルギーによりエッチングが進行する。検知対象物質は気相観察用小孔12を通して四重極質量分析器13に導入される。四重極質量分析器13で検知された水酸基含有物質あるいは水素の量の出力電圧値は、供給量制御回路14に入力され、その出力電圧値が設定範囲内にあるかを判断し、その過不足量に応じた電圧を出力する。その出力値は、水酸基含有物質供給管15に接続された水酸基含有物質流量制御部16と水素供給管17に接続された水素流量制御部18に入力され、それぞれの流量を装置稼働中に制御する。上記の水酸基含有物質とは、メタノール、エタノール、アセトン、プロパノール、ブタノール、オクタノール、クレゾール、フルオロフェノール、水、ヒドロキシベンゼン等を指す。

【0011】(実施例2) 図2は水素、あるいは水酸基

含有物の検知手段として電磁波吸収分析器を使用したものである。側壁 2 の一部に、電磁波透過窓 2 0 を設置し、電磁波発生器 2 1 より発振された検知物質に特有な波長を持つ電磁波を真空容器内を通過させる。電磁波発生器は重水素ランプ等の光源、エキシマレーザ、半導体レーザ等のレーザ発振器等がある。例えば水素のモニタは、波長 486,616nm の水素原子の輝線を用い、その吸収量をモニタする。真空容器内を通過した電磁波の強度は電磁波検出器 2 2 で検出され、検知物質の量に応じた電圧値が供給量制御回路 1 4 に入力される。

【0012】(実施例 3) 図 3 は検知手段に発光分析器を使用したものである。真空容器内からの発光を発光分光器 2 3 で分光し、検知物質の量に応じた電圧値を供給量制御回路 1 4 に出力する。

【0013】(実施例 4) 図 4 は、検知手段として、誘起蛍光分析器を用いたものである。電磁波発振器 2 1 より発振された電磁波は検知物質の分子状態を励起し、励起状態から基底状態に遷移するときに放出される光が蛍光分光器 2 4 で分光され、その量に応じた電圧値が供給量制御回路 1 4 に入力される。

【0014】(実施例 5) 供給量制御回路の実施例を図 5 に示す。検知手段からの入力信号 3 0 は、ストレッチアンプ部 2 5 を通すことにより出力波形 3 1 のように増幅、整形される。ピーク値を引き伸ばすことで状態判定のミスを減少することができ、制御のレスポンス時間に適したパルスを状態判定部に送ることができる。ストレッチアンプ部 2 5 からの出力は変動許容範囲の上限値をしきい値として設定された上限値ディスクリミネータ部 2 6、下限値をしきい値として設定された下限値ディスクリミネータ部 2 7 に入力され変動許容範囲と入力波形の信号強度の相対関係を状態判定部 2 8 で判断する。

【0015】各ディスクリミネータ出力と電圧出力部 2 9 での出力との関係を表 1、図 6 に示す。上限値ディスクリミネータ 2 6、と下限値ディスクリミネータ 2 7 とともに 1 (high) の状態なら電圧出力部 2 9 で上限値のしきい値と入力信号の差に比例した負電圧 $-V_{dU}$ を、また、上限値ディスクリミネータ 2 6 が 0 (low) で下限値ディスクリミネータ 2 7 が 1 (high) の状態なら 0 の電圧を、そして上限値ディスクリミネータ 2 6 と下限値ディスクリミネータ 2 7 とともに 0 (low) の状態なら電圧出力部 2 9 で下限値のしきい値と入力信号の差に比例した正電圧 V_{dD} を、各流量制御部に出力する。各流量制御部は供給量制御回路からの電圧により、初期設定値 V_0 を中心として $V_0 - V_{dU}$ あるいは、 $V_0 +$

V_{dD} に対応する流量制御部の供給弁の開閉を行う。なお、水素、水酸基含有物質の制御方法はこの方法に限らない。

【0016】

【表 1】

表 1

ケース	U	D	29out
1	1	1	$-V_{dU}$
2	0	1	0
3	0	0	V_{dD}

【0017】

【発明の効果】本発明により経時変化が起こらず、常に一定のエッチング特性を保って表面加工を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明を適用したエッチング装置の第一実施例の説明図。

【図 2】本発明を適用したエッチング装置の第二実施例の説明図。

【図 3】本発明を適用したエッチング装置の第三実施例の説明図。

【図 4】本発明を適用したエッチング装置の第四実施例の説明図。

【図 5】供給量制御回路のブロックダイヤグラム。

【図 6】状態判定部 2 8 の入力波形と各ケースの説明図。

【図 7】気相中の水の相対量とラジカル密度の変化の説明図。

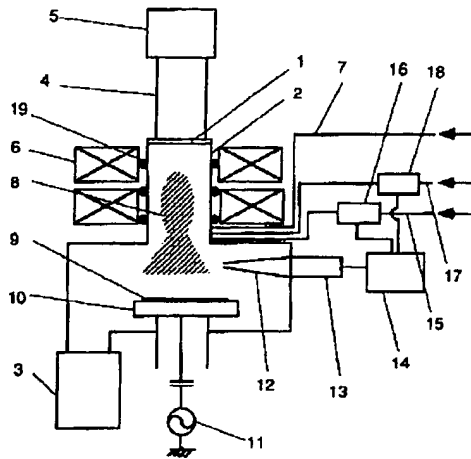
【図 8】気相中の水素の相対量とラジカル密度の変化の説明図。

【符号の説明】

1…マイクロ波導入窓、2…側壁、3…真空排気装置、4…導波管、5…マイクロ波発振源、6…電磁石、7…ガス導入管、8…プラズマ、9…試料、10…試料台、11…RF 電源、12…気相観察用小孔、13…四重極質量分析器、14…供給量制御回路、15…水酸基含有物質供給管、16…水酸基含有物質流量制御部、17…水素供給管、18…水素流量制御部、19…ヒータ。

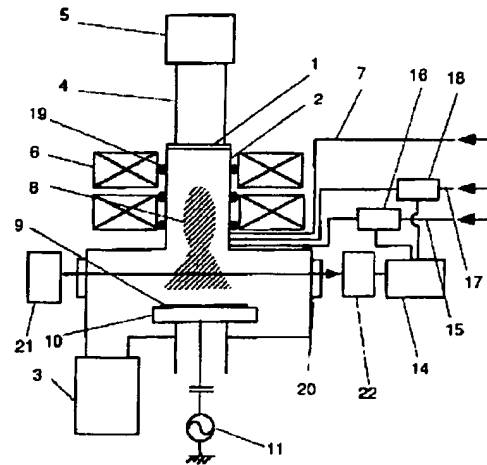
【図1】

図1



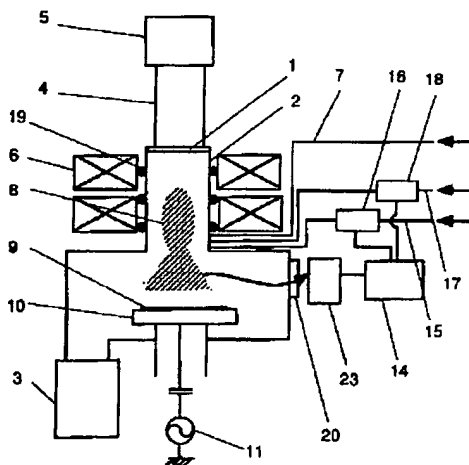
【図2】

図2



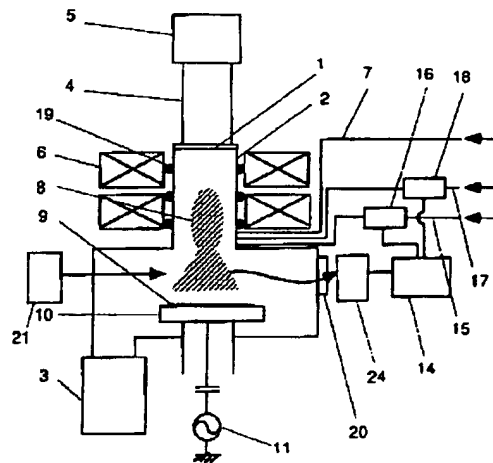
【図3】

図3



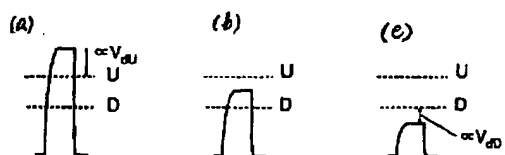
【図4】

図4



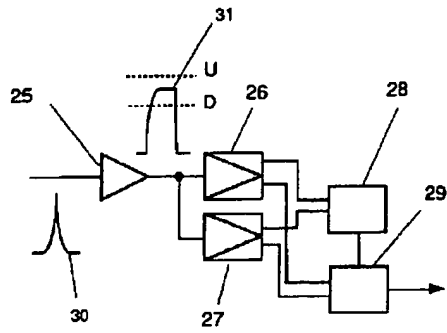
【図6】

図6



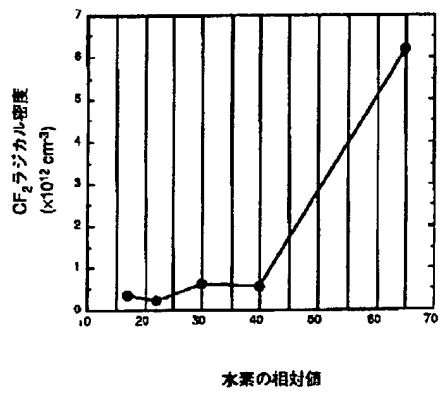
【図5】

図5



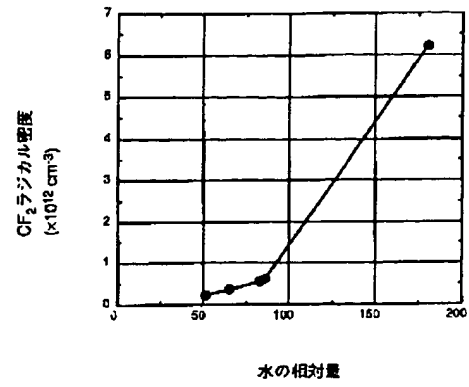
【図8】

図8



【図7】

図7





INVESTOR IN PEOPLE

PN - JP9129599 A 19970516
PA - HITACHI LTD
PD - 1997-05-16
PR - JP19950280148 19951027
OPD - 1995-10-27
TI - METHOD AND APPARATUS FOR MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR
IN - MORI MASASHI; ONO TETSUO
IC - H01L21/3065 ; C23F4/00 ; H05H1/00

© WPI / DERWENT

PN - JP9129599 A 19970516 DW199730 H01L21/3065 006pp
PA - (HITA) HITACHI LTD
TI - Plasma-etching semiconductor device - by controlling hydrogen (compound)
concentration in plasma gas within predetermined range
PR - JP19950280148 19951027
IC - C23F4/00 ;H01L21/3065 ;H05H1/00
AB - J09129599 Plasma etching a semiconductor device comprises maintaining the
hydrogen or hydrogen compound content in the plasma gas within a predetermined
value.
- ADVANTAGE - Plasma etching is stabilised.
- (Dwg.1/8)
OPD - 1995-10-27
AN - 1997-325929 [30]

© PAJ / JPO

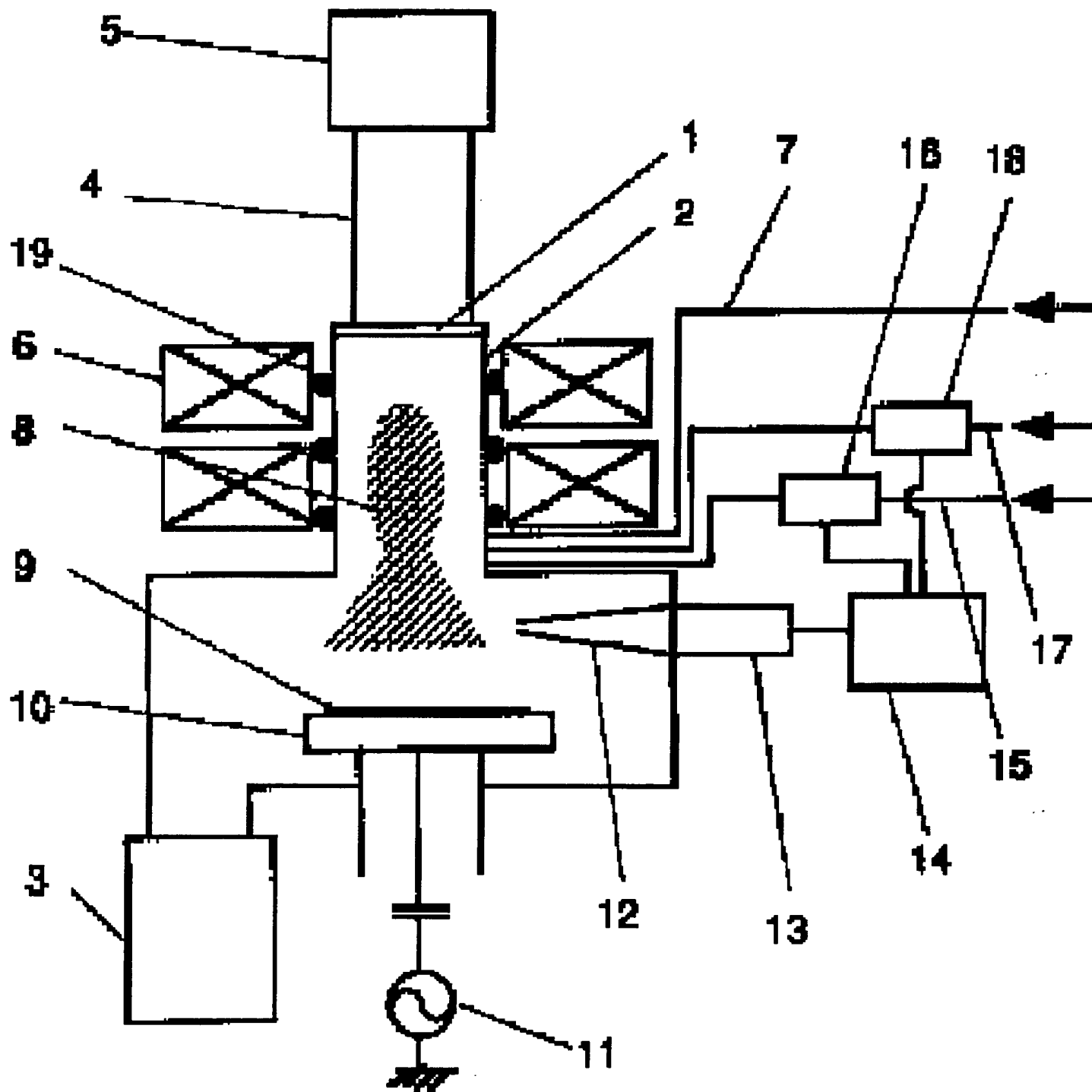
PN - JP9129599 A 19970516
PA - HITACHI LTD
PD - 1997-05-16
AP - JP19950280148 19951027
IN - MORI MASASHI;ONO TETSUO
TI - METHOD AND APPARATUS FOR MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR
AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain a change with the passage of time of an
etching characteristic by a method wherein the amount of a hydroxyl group-contained
substance or hydrogen in a plasma vapor phase is detected and an apparatus is
operated while the amount is being supplemented so as to become constant within a
certain range.



FOR IN PEOPLE

SOLUTION: The trace a mount of a hydroxyl group-containing substance or hydrogen which is separated from a wall at a vacuum container which is formed of a microwave introduction window 1 composed of a microwave-transmitting substance such as quartz, a ceramic or like, of a sidewall 2 composed of a metal such as aluminum or the like and of a vacuum evacuation device 3 is detected by a quadruple mass spectrometer 13. A detected output voltage value is input to a supply-amount control circuit 14, and it is judged whether the output voltage value is within a set range or not. A voltage value according to its excess or deficiency amount is input to a hydroxyl group-containing substance flow-rate control part 16, connected to a hydroxyl group-containing substance supply pipe 15, and to a hydrogen flow-rate control part 18 connected to a hydrogen supply pipe 17, and an apparatus is operated while respective flow rates are being supplemented so as to become constant. Consequently, it is possible to restrain a change with the passage of time of an etching characteristic.

I - H01L21/3065 ;C23F4/00 ;H05H1/00



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.